

①9



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤1 Int. Cl.³: A 61 K

7/00

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫

FASCICULE DU BREVET A5

⑪

646 049

②1 Numéro de la demande: 452/81

②2 Date de dépôt: 23.01.1981

③0 Priorité(s): 25.01.1980 FR 80 01681

②4 Brevet délivré le: 15.11.1984

④5 Fascicule du brevet
publié le: 15.11.1984⑦3 Titulaire(s):
L'OREAL, Paris 8e (FR)⑦2 Inventeur(s):
Koulbanis, Constantin, Paris (FR)
Zabotto, Arlette, Paris (FR)
Griat, Jacqueline, Ablon (FR)
Charrier, Jean, Chevilly-Larue (FR)⑦4 Mandataire:
Kirker & Cie SA, Genève

⑤4 Solution stable à l'oxydation d'au moins un acide gras essentiel notamment de vitamine F et d'huile de jojoba et compositions cosmétiques les contenant.

⑤7 La solution est constituée par un mélange de vitamine F et d'huile de jojoba et est utilisée pour la réalisation de compositions cosmétiques et notamment d'émulsions, de lotions, de crèmes, de laits.

REVENDEICATIONS

1. Solution stable à l'oxydation d'au moins un acide gras essentiel ou d'un de leurs mélanges et d'une huile végétale, caractérisée par le fait que ladite huile est de l'huile de jojoba.

2. Solution selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'acide gras essentiel est pris dans le groupe constitué par: l'acide linoléique et ses stéréo-isomères, les acides linoléiques conjugués et leurs isomères, l'acide α -linoléique et ses isomères, l'acide γ -linoléique et ses isomères, l'acide arachidonique et ses isomères et les mélanges de cesdits acides et/ou de leurs isomères.

3. Solution selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que le mélange d'acides gras essentiels est la vitamine F.

4. Solution selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'huile de jojoba représente de 99,5 à 80% en poids du poids total de la solution.

5. Composition cosmétique, caractérisée par le fait qu'elle contient une solution stable à l'oxydation telle que revendiquée selon l'une des revendications 1 à 4.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que la solution stable représente de 5 à 99% en poids du poids total de ladite composition.

7. Composition selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisée par le fait que la solution stable constitue la phase huile d'une émulsion eau-dans-huile ou huile-dans-eau.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que ladite phase huile contient en outre au moins une autre huile et/ou au moins une cire.

9. Composition selon l'une des revendications 7 ou 8, caractérisée par le fait que ladite phase huile représente de 5 à 60% en poids du poids total de l'émulsion.

10. Composition selon l'une des revendications 5 à 9, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des ingrédients et notamment un filtre solaire, un agent conservateur, un parfum, une charge ou un agent colorant.

La présente invention a pour objet une solution stable à l'oxydation d'au moins un acide gras essentiel et notamment de vitamine F et d'une huile végétale, ainsi que diverses compositions cosmétiques contenant une telle solution.

L'utilisation en cosmétique, pour une application topique, de vitamines a été préconisée par de nombreux auteurs.

Parmi les vitamines plus particulièrement recommandées, on peut citer la vitamine A, la vitamine B, les vitamines B2 et B6, la vitamine E, la vitamine F ainsi que certains mélanges appropriés de vitamines, tels que le mélange de vitamines A, E et D3 dont l'association a présenté un effet de synergie.

Parmi ces vitamines, celle qui a retenu tout particulièrement l'attention des cosméticiens est la vitamine F qui est essentiellement constituée par un mélange d'acides gras essentiels (Essential Fatty Acids - EFA). Cette vitamine a en effet présenté certaines propriétés particulièrement recherchées pour améliorer l'aspect de la peau.

La vitamine F exerce en effet une action bénéfique sur les peaux présentant une certaine sécheresse ou rugosité ainsi que sur les peaux présentant certains signes d'irritation.

L'utilisation de vitamine F en cosmétique s'est toutefois heurtée à un problème particulièrement aigu lié essentiellement à sa grande instabilité vis-à-vis de l'oxydation par l'oxygène de l'air atmosphérique. On a en effet constaté que, très rapidement après le premier usage, il y avait formation de produits de décomposition d'odeur rance, excluant de la sorte toute utilisation ultérieure de compositions cosmétiques à base de cette vitamine.

La vitamine F étant essentiellement constituée d'acide linoléique et partiellement d'acide linoléique et de leurs isomères et d'autres

acides très sensibles à l'oxydation, on a donc de préférence utilisé les alcools correspondants qui sont plus stables ou les esters de ces acides, mais l'on a constaté, dans ce cas, une diminution très sensible de l'activité.

Afin de remédier à ces différents inconvénients et afin d'obtenir des compositions de grande stabilité vis-à-vis de l'oxygène atmosphérique, on a constaté de façon surprenante qu'un tel résultat pouvait être obtenu lorsque les acides gras essentiels et notamment la vitamine F étaient utilisés en association avec une huile végétale, et tout particulièrement avec de l'huile de jojoba.

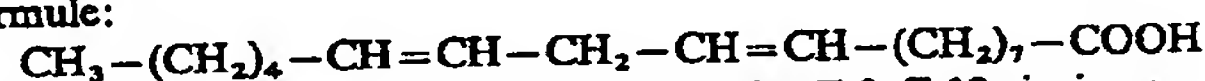
Les essais effectués ont en effet permis de montrer que les associations d'au moins un acide gras essentiel ou de leurs mélanges et notamment de la vitamine F et d'huile de jojoba présentaient une remarquable stabilité à l'oxydation, ce qui n'a pas été le cas avec d'autres huiles végétales telles que par exemple l'huile de tournesol.

La présente invention a pour objet, à titre de produit industriel nouveau, une solution stable à l'oxydation d'au moins un acide gras essentiel ou d'un de leurs mélanges et d'une huile végétale, ladite huile étant de l'huile de jojoba.

Par acide gras essentiel, on doit entendre un acide gras insaturé possédant au moins deux doubles liaisons tels:

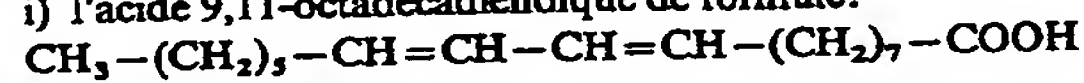
1. l'acide linoléique ou acide 9,12-octadécadiénoïque de

formule:



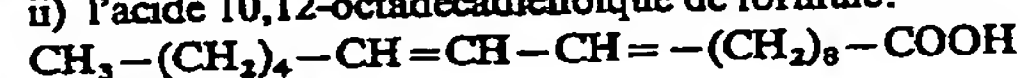
et ses stéréo-isomères, et notamment l'isomère Z-9, Z-12 ainsi que ses isomères de position ou acides linoléiques conjugués, à savoir:

i) l'acide 9,11-octadécadiénoïque de formule:



et ses stéréo-isomères,

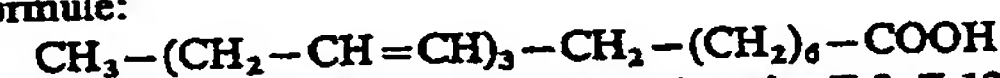
ii) l'acide 10,12-octadécadiénoïque de formule:



et ses stéréo-isomères,

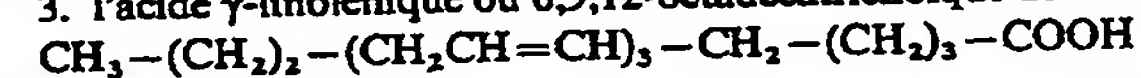
2. l'acide α -linoléique ou 9,12,15-octadécatriénoïque de

formule:



et ses stéréo-isomères, et notamment l'isomère Z-9, Z-12, Z-15,

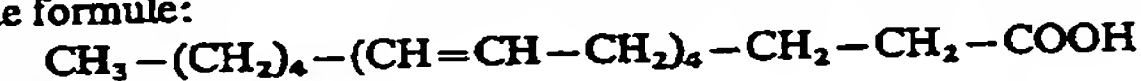
3. l'acide γ -linoléique ou 6,9,12-octadécatriénoïque de formule:



et ses stéréo-isomères, et

4. l'acide arachidonique ou acide 5,8,11,14-eicosatétraénoïque

de formule:



et ses stéréo-isomères.

Comme indiqué ci-dessus, la vitamine F est essentiellement constituée d'acide linoléique et de ses isomères, l'isomère 9,12 étant présent dans une proportion pouvant varier entre environ 40 et 70%, la proportion totale d'acides linoléiques (acide linoléique + isomères) représentant environ de 80 à 90%, le reste étant essentiellement constitué par un mélange d'autres acides gras essentiels.

L'huile de jojoba est une huile végétale extraite de *Simmondsia chinensis* et présente les caractéristiques suivantes:

— viscosité (Brookfield 25°C): 37 cPo environ

— couleur: jaune clair à incolore (raffinée)

— densité à 25°C: 0,863 environ

— indice d'iode: 80-82

— $n_D^{20} = 1,4645-1,4650$

Selon l'invention, l'huile de jojoba représente de 99,5 à 80% en poids du poids total de la solution de sorte que la concentration en acide(s) gras essentiel(s) ou d'un de leurs mélanges varie entre 0,5 et 20% en poids.

Des concentrations supérieures à 20% en au moins un acide gras essentiel dans l'huile de jojoba peuvent être envisagées sans pour autant nuire à la stabilité vis-à-vis de l'oxydation. En effet, on a constaté de façon surprenante et contre toute attente que la stabilité avait tendance à s'améliorer en fonction de l'accroissement de la concentration en acide(s) gras essentiel(s), alors que l'on aurait dû s'attendre à un effet contraire.

Toutefois, pour des raisons pratiques, et notamment du fait de la

destination des solutions selon l'invention, la concentration en acide(s) gras essentiel(s) n'est généralement pas supérieure à environ 20% en poids.

La présente invention a également pour objet des compositions cosmétiques contenant une solution stable à l'oxydation telle que définie ci-dessus.

Ces compositions cosmétiques sont, d'une façon générale, toutes les compositions contenant des huiles. Parmi ces compositions, on peut en particulier citer celles qui se présentent sous forme d'émulsions fluides (laits), de lotions ou d'émulsions plus consistantes (crèmes).

Les compositions sont, par exemple, des laits ou des crèmes émollients, des laits ou des crèmes pour les soins des mains, des crèmes ou des laits démaquillants, des bases de fond de teint, des laits ou des crèmes antisolaires, des laits ou des crèmes de bronzage artificiel, des laits ou des crèmes contre la transpiration, des crèmes ou des mousses de rasage.

Ces compositions cosmétiques peuvent également se présenter sous la forme de bâtons pour les lèvres destinés soit à les colorer, soit à éviter les gerçures, ou de produits de maquillage pour les yeux ou de fards pour le visage.

Selon l'invention, la solution stable à l'oxydation représente de 5 à 99% en poids du poids total de la composition.

Lorsque les compositions cosmétiques selon la présente invention sont essentiellement constituées de la solution stable à l'oxydation, celles-ci sont notamment des huiles antisolaires (contenant un filtre solaire absorbant l'ultraviolet), des huiles pour les mains, des huiles pour le corps, des huiles de pré-rasage ou d'après-rasage, des huiles pour le bain, etc.

Les compositions selon l'invention contiennent généralement d'autres ingrédients, et notamment des agents conservateurs, des parfums, des agents colorants, etc.

Du fait de la bonne stabilité de la solution stable selon l'invention, il n'est pas nécessaire d'utiliser d'agents antioxydants.

A ce propos, on a constaté que les compositions selon l'invention étaient particulièrement stables, même lorsque celles-ci contenaient un agent prooxydant tel que l' α -tocophérol ou vitamine E.

Lorsque les compositions se présentent sous forme d'émulsions du type eau-dans-huile ou huile-dans-eau, la phase huile peut être essentiellement constituée par la solution stable à base d'huile de jojoba, mais de préférence d'un mélange avec au moins une autre huile non rancissable et éventuellement d'au moins une cire.

La phase huile des émulsions peut varier entre environ 5 et 60% en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

La phase eau desdites émulsions est de préférence comprise entre 30 et 85% par rapport au poids total de l'émulsion.

La proportion de l'agent émulsionnant peut être comprise entre 1 et 20% et de préférence entre 2 et 12%.

Les émulsions selon l'invention peuvent également contenir des substances dites de charge telles que de l'oxyde de titane, de l'oxyde de zinc, du talc ou du kaolin, ainsi que des substances colorantes et notamment des oxydes de fer tels que l'oxyde de fer rouge, l'oxyde de fer jaune et l'oxyde de fer noir.

Afin de mieux faire comprendre l'invention, on va maintenant décrire à titre d'illustration et sans aucun caractère limitatif plusieurs exemples de solutions stables à l'oxydation selon l'invention ainsi que plusieurs exemples de compositions cosmétiques les contenant.

Exemple 1:

| | |
|------------------------------|------|
| Acide 9,12-octadécadiénoïque | 15 g |
| Huile de jojoba | 85 g |

Exemple 2:

| | |
|------------------------------|------|
| Acide 9,11-octadécadiénoïque | 10 g |
| Huile de jojoba | 90 g |

Exemple 3:

| | |
|-------------------------------|------|
| Acide 10,12-octadécadiénoïque | 12 g |
| Huile de jojoba | 88 g |

Exemple 4:

| | |
|----------------------------------|------|
| Acide 9,12,15-octadécatriénoïque | 10 g |
| Huile de jojoba | 90 g |

Exemple 5:

| | |
|---------------------------------|------|
| Acide 6,9,12-octadécatriénoïque | 15 g |
| Huile de jojoba | 85 g |

Exemple 6:

| | |
|------------------------------------|------|
| Acide 5,8,11,14-eicosatétraénoïque | 8 g |
| Huile de jojoba | 92 g |

Exemple 7:

| | |
|------------------------------------|------|
| Acide 9,12-octadécadiénoïque | 7 g |
| Acide 6,9,12-octadécatriénoïque | 5 g |
| Acide 5,8,11,14-eicosatétraénoïque | 3 g |
| Huile de jojoba | 85 g |

Exemple 8:

| | |
|------------------------------------|------|
| Acide 5,8,11,14-eicosatétraénoïque | 5 g |
| Acide 9,12,15-octadécatriénoïque | 8 g |
| Huile de jojoba | 87 g |

Exemple 9:

| | |
|------------------------------------|------|
| Acide 9,12-octadécadiénoïque | 5 g |
| Acide 9,11-octadécadiénoïque | 4 g |
| Acide 5,8,11,14-eicosatétraénoïque | 2 g |
| Huile de jojoba | 89 g |

Exemple I:

On prépare selon l'invention une huile solaire en procédant au mélange des ingrédients suivants:

| | |
|---|------|
| Solution selon l'exemple 5 | 95 g |
| Filtre solaire Parsol Ultra vendu par la société Givaudan | 5 g |

Exemple II:

On prépare selon l'invention une crème de soins sous la forme d'une émulsion eau-dans-huile en procédant au mélange des ingrédients suivants:

| | |
|------------------------------|-------|
| Lanolate d'aluminium | 10 g |
| Alcool de lanoline | 40 g |
| Solution selon l'exemple 10 | 8 g |
| Ozokérite | 2 g |
| Parfum | 0,1 g |
| p-Hydroxybenzoate de méthyle | 0,1 g |
| Eau q.s.p. | 100 g |

Exemple III:

On prépare selon l'invention une crème solaire sous la forme d'une émulsion eau-dans-huile en procédant au mélange des ingrédients suivants:

| | |
|--|--------|
| Polymère biséquence méthacrylate de diméthylamino-2-éthyle/méthacrylate de lauryle ($\overline{M}_p = 8000$) | 6 g |
| Solution selon l'exemple 6 | 35,6 g |
| Cire microcristalline | 2 g |
| Filtre solaire Parsol Ultra | 5 g |
| Parfum | 0,2 g |
| Eau q.s.p. | 100 g |

Exemple IV:

On prépare selon l'invention un fond de teint sous la forme d'une émulsion eau-dans-huile en procédant au mélange des ingrédients suivants:

| | |
|--|-------|
| Polymère biséquence vinyl-2 pyridine/méthacrylate de lauryle ($\overline{M}_p = 110000$) | 7,4 g |
|--|-------|

| | |
|----------------------------|--------|
| Solution selon l'exemple 4 | 44 g |
| Oxyde de titane | 1,5 g |
| Colorant ocre | 1,5 g |
| Parfum | 0,15 g |
| Acide lactique | 3,4 g |
| Eau q.s.p. | 100 g |

Exemple V:

On prépare selon l'invention une crème de soins sous la forme d'une émulsion huile-dans-eau en procédant au mélange des ingrédients suivants:

| | |
|----------------------------|-------|
| Acide lanolique | 7 g |
| Histidine | 3 g |
| Solution selon l'exemple 8 | 30 g |
| Eau q.s.p. | 100 g |

Exemple VI:

On prépare selon l'invention un lait démaquillant en procédant au mélange des ingrédients suivants:

| | |
|--|--------|
| Solution selon l'exemple 7 | 15 g |
| Stéarate de glycérol | 2 g |
| Acide stéarique | 1,4 g |
| Carbopol 934 (acide polyacrylique réticulé vendu par la société Goodrich) | 0,6 g |
| Triéthanolamine | 1,3 g |
| p-Hydroxybenzoate de méthyle | 0,25 g |
| Parfum | 0,1 g |
| Eau q.s.p. | 100 g |

Exemple VII:

On prépare selon l'invention une huile corporelle en procédant au mélange des ingrédients suivants:

| | |
|-----------------|------|
| Vitamine F | 15 g |
| Huile de jojoba | 85 g |

Exemple VIII:

On prépare selon l'invention une huile solaire en procédant au mélange des ingrédients suivants:

| | |
|--|------|
| Solution de vitamine F à 15% dans l'huile de jojoba | 95 g |
| Filtre solaire Parsol Ultra | 5 g |

Exemple IX:

On prépare selon l'invention une crème de soins sous la forme d'une émulsion eau-dans-huile en procédant au mélange des ingrédients suivants:

| | |
|--|-------|
| Lanolate d'aluminium | 10 g |
| Alcool de lanoline | 40 g |
| Solution de vitamine F à 10% dans l'huile de jojoba | 8 g |
| Ozokérite | 2 g |
| Parfum | 0,1 g |
| Parahydroxybenzoate de méthyle | 0,1 g |
| Eau q.s.p. | 100 g |

Exemple X:

On prépare selon l'invention une crème solaire sous la forme d'une émulsion eau-dans-huile en procédant au mélange des ingrédients suivants:

| | |
|--|-----|
| Polymère biséquence méthacrylate de diméthylamino-2 éthyle/méthacrylate de laurile ($\overline{M}_p=8000$) | 6 g |
|--|-----|

| | |
|---|--------|
| Solution de vitamine F à 7,8% dans l'huile de jojoba | 35,6 g |
| Cire microcristalline | 2 g |
| Filtre solaire Parsol Ultra | 5 g |
| Parfum | 0,2 g |
| Eau déminéralisée stérile q.s.p. | 100 g |

Exemple XI:

On prépare selon l'invention un fond de teint sous la forme d'une émulsion eau-dans-huile en procédant au mélange des ingrédients suivants:

| | |
|--|--------|
| Polymère biséquence vinyl-2 pyridine/ méthacrylate de lauryle ($\overline{M}_p=110000$) | 7,4 g |
| Solution de vitamine F à 9,3% dans l'huile de jojoba | 44 g |
| Oxyde de titane | 1,5 g |
| Colorant ocre | 1,5 g |
| Parfum | 0,15 g |
| Acide lactique | 3,4 g |
| Eau déminéralisée stérile q.s.p. | 100 g |

Exemple XII:

On prépare selon l'invention une crème de soins sous la forme d'une émulsion huile-dans-eau en procédant au mélange des ingrédients suivants:

| | |
|--|-------|
| Acide lanolique | 7 g |
| Histidine | 3 g |
| Solution de vitamine F à 10% dans l'huile de jojoba | 30 g |
| Eau déminéralisée stérile q.s.p. | 100 g |

Exemple XIII:

On prépare selon l'invention un lait démaquillant en procédant au mélange des ingrédients suivants:

| | |
|--|--------|
| Solution de vitamine F à 6,6% dans l'huile de jojoba | 15 g |
| Stéarate de glycérol | 2 g |
| Acide stéarique | 1,4 g |
| Carbopol 934 (acide polyacrylique réticulé vendu par la société Goodrich) | 0,6 g |
| Triéthanolamine | 1,3 g |
| Parahydroxybenzoate de méthyle | 0,25 g |
| Parfum | 0,1 g |
| Eau déminéralisée stérile q.s.p. | 100 g |

Exemple XIV:

On prépare selon l'invention un fond de teint sous la forme d'une émulsion huile-dans-eau en procédant au mélange des ingrédients suivants:

| | |
|---|-------|
| Acide lanolique | 7,5 g |
| Arginine | 2,5 g |
| Solution de vitamine F à 6,6% dans l'huile de jojoba | 30 g |
| Parahydroxybenzoate de propyle | 0,1 g |
| Parfum | 0,2 g |
| Colorants et pigments | 10 g |
| Eau déminéralisée stérile q.s.p. | 100 g |

Tous les essais de conservation effectués, d'une part, à la température ambiante (20°C) et, d'autre part, à une température de 40°C ont permis de montrer l'excellente stabilité dans le temps des solutions et compositions décrites ci-dessus.